

Producció de biohidrogen a través d'una cel·la electrolítica microbiana



Prats Gambús, T.

Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)

prats.tomas@gmail.com

Introducció

Els nous temps que corren han fet que s'hagin accelerat les investigacions envers altres fonts d'energia alternativa, per tal de suplir la despesa immensa de combustibles fòssils, i de tots els problemes ambientals que suposen. Una d'aquestes alternatives és la producció de *biohidrogen* de forma biològica, a través d'uns dispositius anomenats *microbial electrolysis cells* (MEC). El seu funcionament és possible gràcies a unes comunitats de bacteris capaços de transferir els electrons a un elèctrode, anomenats microorganismes electrogènics. Aquests, poden utilitzar l'aigua bruta (per exemple, el corrent d'entrada de una depuradora) com a substrat. Per tant, un bon mètode d'obtenció d'energia pot ser instaurar una *microbial electrolysis cell* a una estació depuradora d'aigües residuals i, així, millorar la qualitat de l'aigua de sortida i, ademés, obtenir *biohidrogen* per poder utilitzar-lo com a combustible.

Funcionament de *microbial electrolysis cells*

Són sistemes bioelectroquímics que s'encarreguen de transformar l'energia química en elèctrica. Consta de dues cambres (**ànode** i **càtode**) unides per un fil conductor per on passa el corrent. Entre elles, les separa una membrana semipermeable. A la cambra anòdica, s'hi trobaran els **microorganismes**, que descomposaran la matèria orgànica del corrent d'entrada. És una cambra anaeròbica.

La matèria orgànica es descompon en CO_2 , **protons** i **electrons**. El diòxid de carboni es perdrà en forma de gas, els electrons s'uniran al elèctrode i viatjaran cap al càtode, generant un potencial elèctric. Els protons creuaran la membrana semipermeable i arribaran al càtode, on s'ajuntaran amb els electrons i formaran **hidrogen gas**. Un aspecte molt important és que cal afegir-hi un **extra** d'energia elèctrica per a que els protons es puguin reduir bé a hidrogen ($>0,2$ V).

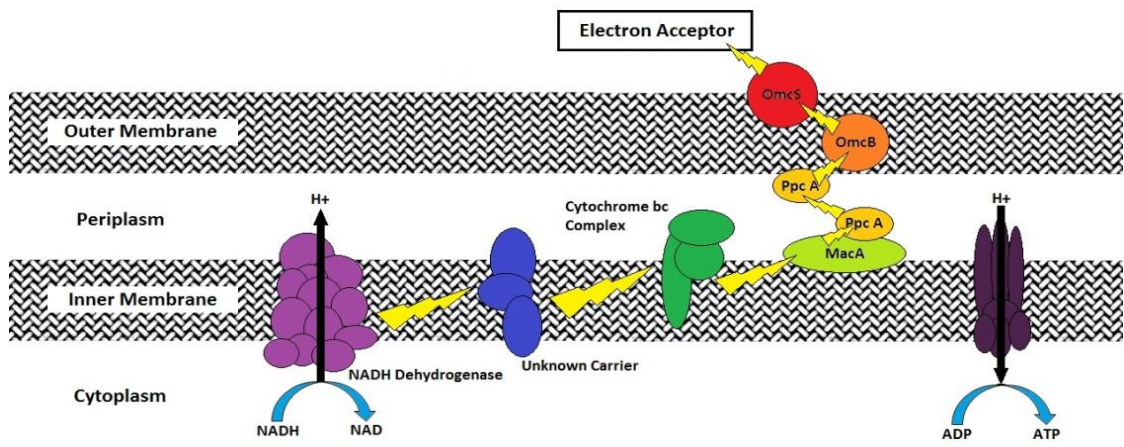


Figura 2: Cadena de transport electrònic de *Geobacter metallireducens*

Els microorganismes que es poden trobar a la cambra anòdica poden ser de dos tipus: que necessitin de **mediadors redox** o que interaccionin directament amb el elèctrode. *Shewanella putrefaciens* secreta riboflavines que actuen com a mediadors.

En canvi, la espècie més característica és la de *Geobacter metallireducens*. La seva transferència electrònica és diferent a l'habitual. Es caracteritza per una **xarxa de citocroms C multi-hemo**, que s'encarregaran de transferir els seus electrons, al acceptor final, al ferro (III) o al elèctrode. [5]

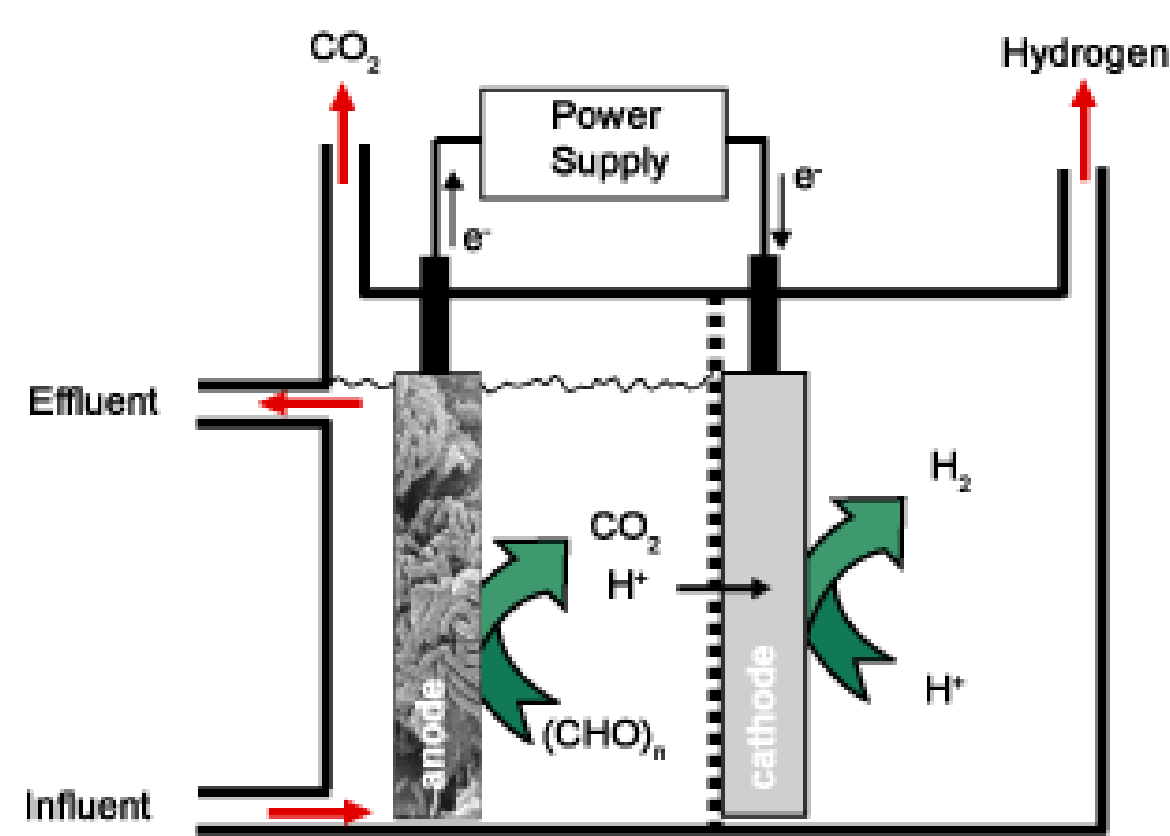


Figura 1: Representació d'una *microbial electrolysis cell* (MEC) i de tots els seus elements.

Altres aplicacions de les *microbial electrolysis cells* [1]

No només poden ser útils per a produir hidrogen, sinó que també tenen una llista immensa de propietats que en un futur poden ser vitals. Per exemple, en la **síntesi de químics**, en l'**eliminació de contaminants**, la **recuperació de recursos** (metalls).

En la síntesi de molècules, es poden trobar casos com el metà, l'etanol, àcid fòrmic i acètic, peròxid d'hidrogen. En cadascun d'aquests casos, hi ha diferents variacions de la MEC convencional. Per exemple, en la producció de metà s'utilitzen **bacteris metanogènics**; i en la de etanol, s'usa un intermediari que és el **metil viologen** (MV).

Taula 1: Exemples de tres contaminants que es poden eliminar amb MEC

Pollutants	Reactor type	Treating chamber	Removal rate (mol/m ³ *d)	Input voltage (V)
Nitrobenzene	Single chamber up-flow	Cathode	3,5	0,5
4-chlorophenol	Two-chamber MEC	Cathode	6,59	-0,4
Sulphate	Two-chamber MEC	Cathode	0,011-0,33	0,7-1,4

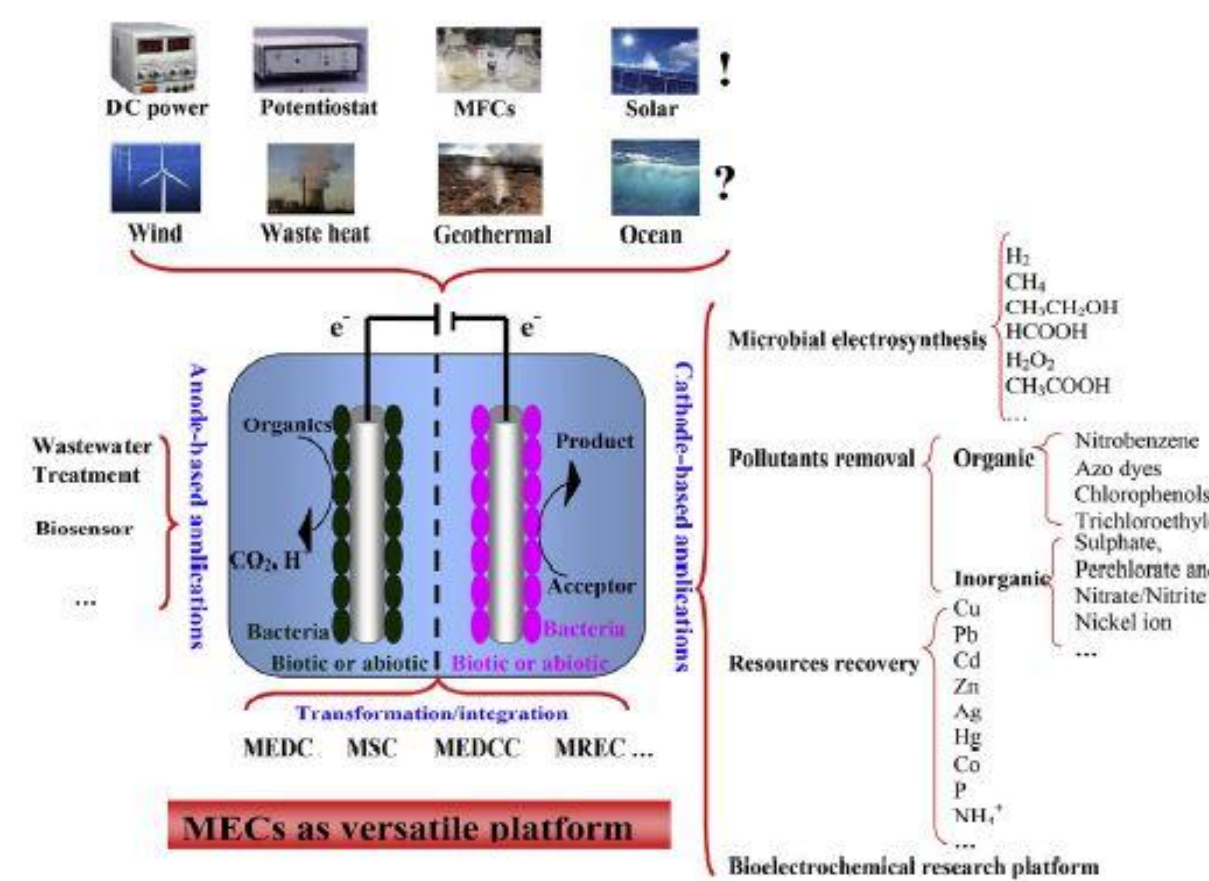


Figura 3: Abast de les possibles aplicacions de les MEC.

En la **eliminació de residus tòxics**, com per exemple el nitrobenzè i el 4-clorofenol. Amb l'energia necessària, els protons es poden reduir com a acceptors d'electrons, perdent així part de la seva toxicitat.

S'han estudiat casos de molècules contaminants **orgàniques**, com el cas de **azo dyes**, compostos clorofenòlics i tricloroetilè (TCE), o de les **inorgàniques**, com els sulfats, perclorats i nitrats.

Cas pràctic: implantar MEC a una EDAR [3]

Estació d'aigües residuals al Sud d'Espanya amb una capacitat de unes 55.200 persones.

A la planta li manca el clarificador primari, i l'efluent de la cambra de eliminació de sorres alimenta directament al reactor biològic. Es proposa una etapa de *polishing*, que podria ser una prolongació del reactor d'oxidació o on la DBO i l'eliminació de nitrogen siguin eliminats després del tractament en MEC.

S'estudien tres casos diferents (escenaris) per veure com varien les variables de disseny. L'escenari 0 (part superior de la figura) no té una *microbial electrolysis cell*.

A l'hora de triar l'arquitectura del reactor MEC és on hi ha mínim consens. L'autor opta per reactors MEC **apilats i connectats en sèrie**.

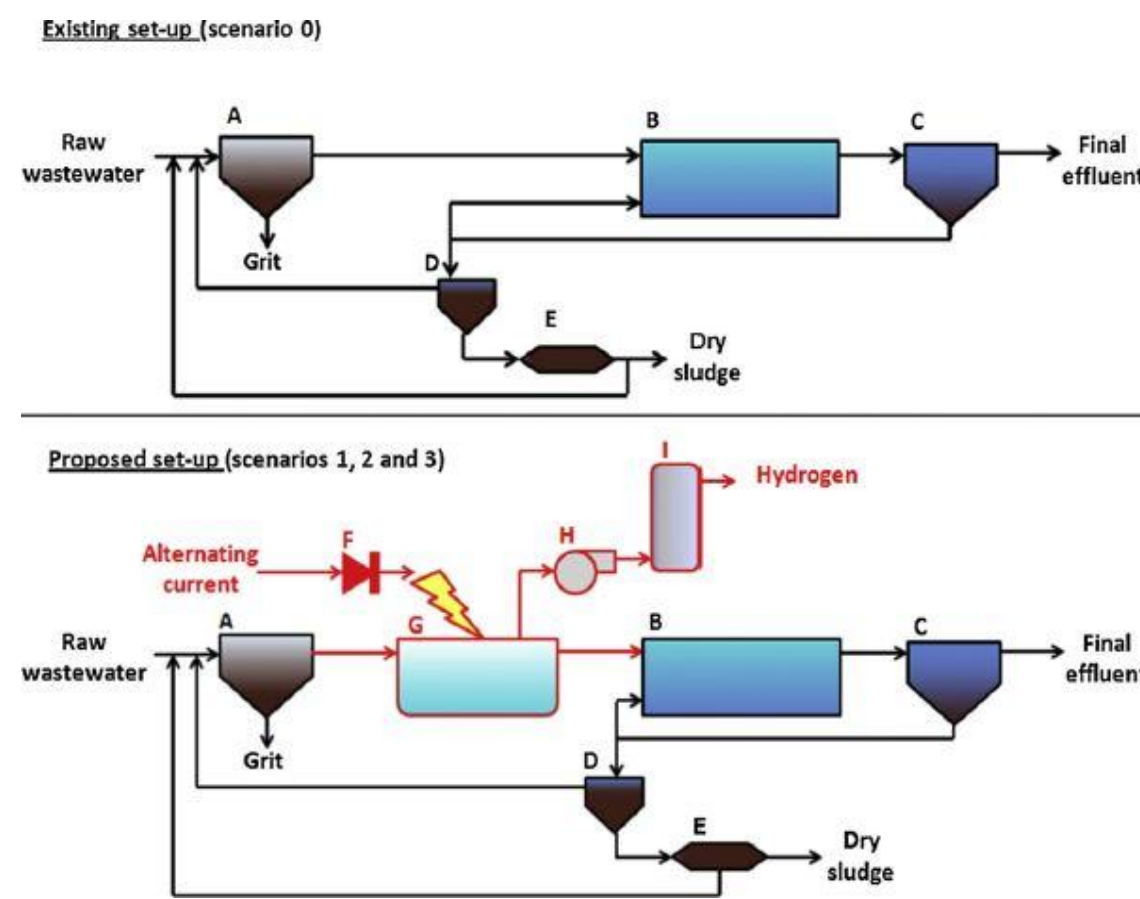


Figura 4: Esquema de les etapes d'una EDAR.

Taula 2: Resultats dels diferents escenaris plantejats a l'estudi

Item	Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3
COD removal (%)	44	44	44
Current density (A m ⁻²)	0.68	2.50	5.00
Anode surface (m ²)	302,500	108,300	54,200
MEC total volume (m ³)	6100	2200	1100
OLR (g m ⁻³ d ⁻¹)	3100	8800	17,500
Coulombic efficiency (%)	38	50	50
Cathodic efficiency (%)	45	70	90
Energy consumpt. (kWh kg-COD ⁻¹)	1.15	1.00	0.90
Hydrogen production (m ³ m ⁻² d ⁻¹)	0.3	0.6	0.8
MEC durability (years)	5	>7	>7

L'estudi fixa la mateixa eliminació de DQO (*demanda química d'oxigen*) i fa variar la densitat de corrent. L'escenari 3 és el més optimista, en termes de producció de hidrogen, energia consumida, càrrega orgànica que pot suportar el reactor (OLR). Tot i així, encara no s'ha arribat a obtenir un corrent de densitat tant elevat, i s'està treballant per fer-ho. Seria a partir de l'escenari 3, quan seria eficient un reactor MEC apilat en una estació depuradora.

Comparació del rendiment en producció d'hidrogen

S'han estudiat tres casos diferents en producció d'hidrogen:

- Reactor MEC apilat [3]:
$$\frac{0,8 \text{ m}^3 \text{ H}_2}{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{dia}} \longrightarrow \frac{0,8 \text{ L H}_2}{1 \text{ L H}_2\text{O} \cdot \text{dia}}$$

- Reactor MEC tubular [2]:
$$\frac{0,045 \text{ L H}_2}{1 \text{ L H}_2\text{O} \cdot \text{dia}} \longrightarrow \frac{0,045 \text{ L H}_2}{1 \text{ L H}_2\text{O} \cdot \text{dia}}$$

- Electròlisi convencional*: [4]
$$\frac{1 \text{ kg H}_2}{9 \text{ L H}_2\text{O} \cdot \text{dia}} \longrightarrow \frac{1235,94 \text{ L H}_2}{1 \text{ L H}_2\text{O} \cdot \text{dia}}$$

$$1 \text{ kg H}_2 \times \frac{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2}{0,0899 \text{ kg H}_2} \times \frac{1000 \text{ L H}_2}{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2} = 11.123,47 \text{ L H}_2$$

* S'obtenen uns resultats enormement favorables a la electròlisi convencional, però aquesta dada no és real, ja que la empresa que la proporciona **no utilitza microorganismes** en el seu procés. En contraposició, el seu **cost energètic és 60 vegades superior** a qualsevol dels reactors MEC. L'estudi que es va fer amb el reactor tubular era a escala pilot, és per això que encara queda per endavant molta investigació per poder comparar-se amb el primer i igualar el seu rendiment.

Conclusions

- Cal començar a **substituir els processos químics pels biològics**, ja que, normalment, són més amigables amb el medi ambient.
- Una de les possibles aplicacions en el camp energètic pot ser l'entrada a escena dels sistemes bioelectroquímics (MFC i MEC).
- L'ús d'una *microbial electrolysis cell* no només és el de produir biohidrogen, sinó que també en té d'altres com l'eliminació de contaminants tòxics, la recuperació de recursos o la síntesi de químics.
- Una de les situacions on una *microbial electrolysis cell* pot fer una bona feina és **annexada a una estació depuradora d'aigües residuals**, per eliminar més fàcilment la DQO de l'aigua bruta, i ademés, produir biohidrogen.
- Dels resultats obtinguts, l'electròlisi convencional produeix més hidrogen, però consumeix molta més energia. Per tant, queda descartada.
- Encara queda molta feina per investigar i millorar en aquest **camp prematur**.

Referències

- [1] Yifeng Zhang. *Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: recent advances and future challenges*. University of Denmark. ELSEVIER 2014.
- [2] L. Gil-Carrera. *Reduced energy consumption during low strength domestic wastewater treatment in a semi-pilot tubular microbial electrolysis cell*. Universidad de Leon. ELSEVIER 2013.
- [3] A. Escapa. *Estimating microbial electrolysis cell (MEC) investment costs in wastewater treatment plants: case study*. Universidad de Leon. ELSEVIER 2012.
- [4] Clean Energy Partnership.(CEP) *Hydrogen production and storage*.
- [5] Esteve-Núñez A., J. Sosnik. *Fluorescent properties of c-type cytochromes reveal their potential role as an extracytoplasmic electron sink in Geobacter sulfurreducens*. Environ Microbial. 2008.